



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10146530 A

(43) Date of publication of application: 02.06.98

(51) Int. Cl      **B01J 35/02**  
**B01J 21/06**  
**B01J 37/02**  
**C03C 17/27**

(21) Application number: 09207008  
(22) Date of filing: 01.08.97  
(30) Priority: 18.09.96 JP 08245886

(71) Applicant: NIPPON ITA GLASS TECHNO  
RES KK  
(72) Inventor: TADA HIROAKI  
SHIMODA KOJI

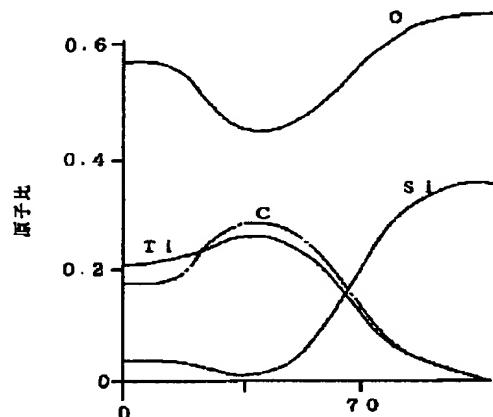
**(54) TITANIUM OXIDE BASED PHOTOCATALYST  
AND ITS PRODUCTION AND ITS PRODUCTION**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photocatalyst having large photoreaction efficiency.

**SOLUTION:** A titanium oxide type photocatalyst is characterized by that an O/Ti atomic number ratio in a layer deeper than a surface is smaller than that of the surface. The O/Ti atomic number ratio is pref. gradually reduced in the depth direction from the outside surface of a titanium oxide type photocatalyst membrane. Photocatalytic activity strongly depends on the thickness of the titanium oxide photocatalyst membrane. The optimum membrane thickness is different according to a use condition but good photocatalytic activity can be developed within a range wherein the thickness of the titanium oxide type photocatalyst membrane is 20-500nm and the obtained photocatalyst has photocatalytic activity even by the irradiation with visible light. Especially, this photocatalyst can be pref. adapted to the cleaning of air in an office and a car and window glass aiming at antibacterial and antistaining capacity and anti-fogging capacity.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



膜表面からの深さ (nm)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-146530

(43)公開日 平成10年(1998)6月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 0 1 J 35/02  
21/06  
37/02  
C 0 3 C 17/27

識別記号  
Z A B  
3 0 1

F I  
B 0 1 J 35/02  
21/06  
37/02  
C 0 3 C 17/27

J  
A

Z A B M  
3 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-207008

(22)出願日 平成9年(1997)8月1日

(31)優先権主張番号 特願平8-245886

(32)優先日 平8(1996)9月18日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 594171274

日本板硝子テクノリサーチ株式会社  
兵庫県伊丹市鴻池字街道下1番

(72)発明者 多田 弘明

兵庫県伊丹市鴻池字街道下1番 日本板硝  
子テクノリサーチ株式会社内

(72)発明者 下田 耕二

兵庫県伊丹市鴻池字街道下1番 日本板硝  
子テクノリサーチ株式会社内

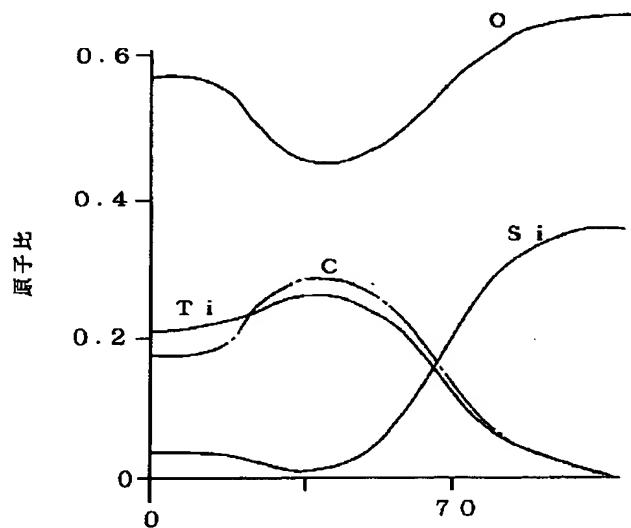
(74)代理人 弁理士 松永 孝義

(54)【発明の名称】 酸化チタン系光触媒およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 大きな光反応効率を有する光触媒を提供す  
る。

【解決手段】 表面よりも深い層におけるO/Ti原子  
数比が表面におけるO/Ti原子数比よりも小さいこと  
を特徴とする酸化チタン系光触媒である。本発明の酸化  
チタン系光触媒薄膜の外側表面から深さ方向にO/Ti  
原子数比が徐々に減少していることが好ましい。光触媒  
活性は酸化チタン系光触媒薄膜の厚みに強く依存する。  
使用条件によっても最適な膜厚は異なるが、酸化チタン  
系光触媒薄膜の厚みが20~500nmの厚みの範囲で  
良好な光触媒活性を発現させることができ、得られた光  
触媒は可視光照射でも光触媒活性を有する。特に、オフ  
イス、自動車内の空気浄化、さらには抗菌、防汚性能、  
防曇性能を目的とした窓ガラスに好適に使用するこ  
ができる。



膜表面からの深さ (nm)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面よりも深い層におけるO/Ti原子数比が表面におけるO/Ti原子数比よりも小さいことを特徴とする酸化チタン系光触媒。

【請求項2】 前記表面から深さ方向にO/Ti原子数比が徐々に減少している請求項1記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項3】 ラザフォード・バックスキャッタリング法で測定して、前記表面におけるO/Ti原子数比が2～2.8であり、前記表面から深い層におけるO/Ti原子数比が1.0～1.8の範囲にある請求項1または2記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項4】 20～500nmの厚みまたは最小寸法を有する請求項1～3のいずれかに記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項5】 フィルム状、フレーク状、粒粉状または繊維状の形状を有する請求項1～4のいずれかに記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項6】 基材表面に被覆されてフィルム状の形状を有する請求項5記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項7】 前記基材が無機物または金属からなり、かつ板状、フィルム状、フレーク状、粒子状、粉状、棒状、繊維状、織布状または不織布状の形状を有する請求項6記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項8】 チタンアルコキシドとキレート化剤との錯体を含有する溶液を基材表面に被覆し、酸化性雰囲気中で加熱することを特徴とする酸化チタン系光触媒の製造方法。

【請求項9】 前記キレート化剤はアセチルアセトンである請求項8記載の酸化チタン系光触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光触媒、特に、病院、オフィスおよび自動車に設置される窓ガラスや壁材にコーティングするに適した光触媒およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 既存の光触媒材料の中で、最も高い光触媒活性を有し、かつ、優れた耐久性を持つ酸化チタンは微粒子の形で抗菌剤として実用化されている。現在までに、TiO<sub>2</sub>などの半導体を固体支持体に固定化した種々の光反応リアクターが提案されている。例えば、特開昭63-97234号公報には、透明材料の粒子、フレークまたは繊維の表面に白金、パラジウムなどを添加した酸化チタニウムの薄膜を被覆させた固定化光触媒が記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、さらに高い光反応効率を有する光触媒を担持した物品を開発することにより、抗菌剤としてだけでなく、環境の汚染防止材料

としての利用可能性があり、このような光触媒の開発に大きな期待が寄せられている。そこで、本発明の課題は、光反応効率が高く、耐久性に優れた光触媒とその製造方法を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究の結果、O/Ti原子数比が表面から内部の方向に、連続的に減少する酸化チタン系光触媒が非常に高い光触媒活性を示すだけでなく、可視光にも応答することを見いだした。すなわち本発明は、外側表面よりも深い層におけるO/Ti原子数比が表面におけるO/Ti原子数比よりも小さいことを特徴とする酸化チタン系光触媒である。

【0005】 本発明を基材の表面に被覆された薄膜状の酸化チタン系光触媒について説明する。本発明の酸化チタン系光触媒薄膜の外側表面から深さ方向にO/Ti原子数比が徐々に減少していることが好ましく、前記外側表面におけるO/Ti原子数比が最も高く、ラザフォード・バックスキャッタリング法で測定して、2～2.8であり、前記外側表面よりも深い層、すなわち基材に接する内側表面に近い場所におけるO/Ti原子数比が同上法による測定法で1.0～1.8の範囲にあることが好ましい。

【0006】 また、光触媒活性は酸化チタン系光触媒薄膜の厚みに強く依存する。使用条件によっても最適な膜厚は異なるが、酸化チタン系光触媒薄膜の厚みが20～500nmの厚み、さらに好ましくは50～200nmの範囲で良好な光触媒活性を発現させることができる。更に前記外側表面よりも深い層においてフッ素が外側表面層におけるフッ素含有量よりも高い濃度で含有されていることが好ましい。

【0007】 本発明における酸化チタン系光触媒の作用機構を、基板表面に被覆された状態の酸化チタン系光触媒について説明する。作用の一つを次に述べる。図1に示すように、基材表面に被覆された本発明による薄膜状の酸化チタン系光触媒1を外側表面から数えてTiO<sub>2</sub>／TiO<sub>x</sub>（1 < x < 2）／TiOの三層、すなわち外側表面のTiO<sub>x</sub>層2、中間のTiO<sub>x</sub>層3、および基材側表面のTiO層4の各層を仮想的に分離して示したモデル図である。図1では横方向に光触媒1の膜の厚み方向の距離を示し、縦方向はエネルギー準位を示す。価電子帯6の上方に伝導帯5が存在する。TiO<sub>2</sub>内部に酸素欠陥ができると、伝導帯5の下に酸素欠陥に基づく新しい電子準位が生成する。従って、酸素欠陥の増加（O/Ti原子数比の低下）と共に、表面から深さ方向に連続的にフェルミエネルギー7が増加する。

【0008】 図2は実際の薄膜の伝導帯5'および価電子帯6'の変化を示している。図1の仮想の酸化チタンの三層が接すると、基板との界面から外側表面方向に電子移動が起こり、それらのフェルミエネルギーが図2の

7' に示すように一致する。その結果として伝導帯 5' および価電子帯 6' に電位勾配が生じる。

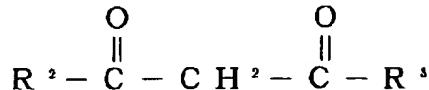
【0009】光触媒薄膜に紫外光および可視光が照射されると、紫外光吸收 8 および可視光吸收 9 により発生したフォトキャリヤー（励起電子  $e^-$  一正孔  $h^+$  対）はこの電位勾配により反対方向に、即ち、正孔  $h^+$  は表面方向に、そして励起電子  $e^-$  は基板との界面方向に、図の矢印 10、11 で示す方向にそれぞれ移動して正孔  $h^+$  と励起電子  $e^-$  の間の距離が大きくなるために、再結合の確率が減少し、フォトキャリヤーが有効に表面反応に使われると考えられる。すなわち電荷分離効率が向上し、光触媒膜の外側表面に吸着している有害有機物粒子に向かって、再結合しなかった多数の励起電子と正孔が移動して有害有機物粒子に到達して光触媒反応を生じさせて有機物粒子を分解生成物に変化させる。

【0010】他の一つの作用は、光触媒薄膜の外側表面から内部の深い部分では、O/Ti 原子数比の減少に伴い、実質的なバンドギャップ（図 2 の伝導帯 5' および価電子帯 6' の二つの曲線の間の縦方向距離）が小さくなり、紫外光だけでなく紫外光よりもエネルギーの小さな可視光の照射によりフォトキャリヤーの生成が可能になり、可視光により光触媒反応を生じさせることができる。これは、酸素欠陥によりバンドギャップ中に生じたレベルから伝導帯への電子励起が 3 eV 以下になるためと考えられる。

【0011】以上述べたように本発明による酸化チタン系光触媒は、触媒の反応表面における O/Ti 原子数比（理論値では約 2 であるが、ラザフォード・バックスキヤッタリング法による実測値では 2 ~ 2.8）よりも反応表面から深い内層における O/Ti 原子数比を小さくし、好ましくは表面から深さ方向に O/Ti 原子数比を徐々にまたは連続的に減少させることにより、活性低下の主要因である再結合を最小限に抑制すると同時に可視光の利用を可能にしたものである。

【0012】以上は酸化チタン系光触媒を基材表面に被覆した場合について述べたが、基材は必ずしも必要ではなく、触媒自体がフィルム状、フレーク状、粒粉状、または繊維状などの形状を有していてもよい。このように基材に被覆されていない場合は、光触媒の全表面を反応表面として働かせることができ、光触媒の表面において O/Ti 原子数比を高くし、内部は O/Ti 原子数比を小さくする。

【0013】本発明の酸化チタン光触媒は、ゾルゲル \*

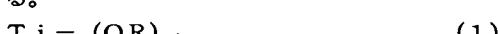


ここで、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は有機基であり、かつ R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> の炭素数の合計が 2 以上 10 以下である。

【0018】R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> の有機基は、一般式 (1) で表わされる化合物における R に相当する有機基を用いる

\* 法、真空蒸着法、気相蒸着法、液相析出法その他の製造法により製造することができるが、特に、アセチルアセトンのようなキレート化剤でチタンアルコキシドを化学修飾した錯体を原料としてゾルゲル法を用い、焼成条件を制御することにより、深さ方向の O/Ti 比を連続的に変化させた酸化チタン系薄膜を容易に作製することができる。

【0014】本発明で使用されるチタンアルコキシドとしては下記一般式 (1) で表される化合物が挙げられる。



ここで、R は水素原子および炭素数 1 ~ 5 の有機基を表わす。

【0015】チタンアルコキシドとしては、具体的には、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトライソブロポキシチタニウムイソプロパノール錯体、テトラ n-ブロポキシチタニウム、テトライソブロキシチタニウム、テトラ n-ブロキシチタニウム、テトラ sec-ブロキシチタニウム、テトラ t-ブロキシチタニウムなどが好便に使用できる。これ以外にも、テトラ (2-エチルヘキシルオキシ) チタン、テトラステアリルオキシチタン、ジ n-ブロキシビス (トリエタノールアミナト) チタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコレート、チタニウムステアレートなどを用いてよい。

【0016】一般式 (1) で表わされる化合物のアルコキシ基 (-OR) の一部が、ハロゲン基で置き換わったチタニウムモノクロリドトリアルコキシド、チタニウムジクロリドジアルコキシドなどのチタンハロゲン化物のアルコキシドなどを使用することもできる。また、上記のチタンアルコキシドのアルコキシ基のうちの少なくとも一つが、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの有機酸類で置き換わったアルコキシチタニウム有機酸塩類を用いることも可能である。

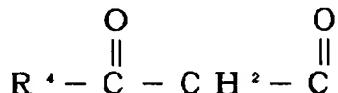
【0017】次に本発明において用いられるキレート化剤について説明する。キレート化剤（配位安定化試薬）としては、次の一般式 (2) で表わされる  $\beta$ -ジケトン化合物、あるいは一般式 (3) で表わされる  $\beta$ -ケトエスチル化合物が好適に用いられる。これらは単独で用いても、混合して用いてよい。

【化 1】

(2)

\* ことができる。R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、同一でも異なっていてよい。例えば、2, 4-ペントンジオン（別名アセチルアセトン、R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=メチル基）、2, 4-ヘキサンジオン（R<sup>2</sup>=メチル基、R<sup>3</sup>=エチル基）、2, 4-ヘプタ

ンジオン ( $R^2$ =メチル基、 $R^3$ =プロピル基)、2, 4-オクタンジオン ( $R^2$ =メチル基、 $R^3$ =ブチル基)、3, 5-ヘプタンジオン ( $R^2$ =エチル基、 $R^3$ =エチル基)、3, 5-オクタンジオン ( $R^2$ =エチル基、 $R^3$ =プロピル基)、3, 5-ノナンジオン ( $R^2$ =エチル基、 $R^3$ =ブチル基)、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン (ベンゾイルアセトン、 $R^2$ =メチル基、 $R^3$ =フェニル基)などが\*



ここで、 $R^4$ および $R^5$ は有機基であり、かつ $R^4$ 、 $R^5$ の炭素数の合計が2以上10以下である。

【0020】 $R^4$ および $R^5$ の有機基は、一般式(1)で表わされる化合物における $R^1$ に相当する有機基を用いることができる。 $R^4$ および $R^5$ は、同一でも異なっていてもよい。具体的には、アセト酢酸メチル ( $R^4=R^5$ =メチル基)、アセト酢酸エチル ( $R^4$ =メチル基、 $R^5$ =エチル基)、アセト酢酸プロピル ( $R^4$ =メチル基、 $R^5$ =プロピル基)、アセト酢酸ブチル ( $R^4$ =メチル基、 $R^5$ =ブチル基)、アセト酢酸フェニル ( $R^4$ =メチル基、 $R^5$ =フェニル基)のようなアセト酢酸エステルを列挙することができ、これらの中でアセト酢酸アルキルエステル、特にアセト酢酸メチルおよびアセト酢酸エチルが、比較的に安価に入手できるので好適である。

【0021】次に、キレート化剤とチタンアルコキシドの配合割合について説明する。キレート化剤は、チタニウムイオンの一部もしくは全部を配位安定化せしように加えられる。チタニウムイオンの通常の配位数は6である。したがって、チタニウムに対して少なくとも1当量から3当量の範囲で、キレート化剤が存在することが望ましい。

【0022】ゾルゲル法による膜の作製方法において用いるチタンアルコキシドとキレート化剤との錯体を含有する溶液中の、チタンアルコキシドの濃度は0.5~5ミリモル/ $d^3$ 、アセチルアセトン濃度はチタンアルコキシド1モルに対して1~3モルが適当である。通常は、全固形分換算濃度の値を3~15%の範囲内に入るよう有機溶媒で希釈することにより、液の粘度を調節して使用される。

【0023】上記有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、ブタノールのようなアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどが挙げられる。

【0024】上記チタンアルコキシドとキレート化剤との錯体を含有する溶液を基材表面にディップ法その他の方法により塗布し、これを酸化雰囲気中で加熱焼成する

\*挙げられる。これ以外に、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、ビニルアセチルアセトンなどが挙げられるが、安価に入手できる点でアセチルアセトンが好ましい。

【0019】また、 $\beta$ -ケトエステル化合物としては、【化2】

(3)

※と塗布膜はその外側表面から加水分解、縮重合反応、酸化反応が生じるが、キレート化剤が存在しているので、キレート化剤が存在していない場合に比して、塗膜の厚みの深さ方向の酸化反応の遅れが生じやすくなり、結果として膜の外側表面は完全に酸化して $TiO_2$ となり、内部または基材との界面では酸素が不足状態の $TiO$ となる。

【0025】上記塗布膜の焼成条件は、低すぎると表面にアナターゼ結晶層を形成できず、高すぎると内部まで

20 完全に酸化されてしまって、外側表面よりも深い層におけるO/Ti原子数比が外側表面におけるO/Ti原子数比と同じ値(理論値は2.0)となり、本発明の効果が得られなくなる。従って好ましくは400~700°Cで、より好ましくは450~650°Cで、10~100分間焼成する。

【0026】本発明において、酸化チタン系光触媒薄膜を基材表面に形成する場合、その基材としては、ガラス、石英、セラミックスまたは金属からなり、板状、フィルム状、フレーク状、粒子状、粉状、棒状、繊維状その他の形状のものを使用することができる。ガラス板基材を窓ガラスとして使用する場合には、光触媒膜を励起することができる光、すなわち紫外光および/または可視光を透過するものであることが好ましく、基材の材料1cmあたり20%以上、より好ましくは50%以上、更に好ましくは90%以上の光透過率を有することが好ましい。

【0027】また上記基材はその表面が平滑であってもよいが、窓ガラスのような透視性が要求されないときは、光触媒反応速度を向上させるために、その表

40 面が粗面になっていることが好ましい。この表面粗面化法としては、特に限定されず、HF水溶液による化学的エッティングおよび研磨材による物理的なスリ加工などを用いればよい。凹凸の深さとしては、紫外および/または可視光を散乱するために、深さ約200nm以上が好ましい。しかし、凹凸の深さが大きすぎると、基材の機械的強度が小さくなり破損しやすくなる、その結果、上限は0.1mmであることが望ましく、特に0.5~10μmの範囲が好適である。凹凸のピッチは特に限定されないが、当然凹凸深さによって異なる。通常は凹凸の深さの10倍程度のものが使用される。

【0028】また本発明において、酸化チタン触媒の表面に白金、金、パラジウム、または銀のような貴金属が担持させることができ、この貴金属の担持により光触媒反応速度を更に向上させることができる。光触媒膜の外側表面に貴金属を担持する方法としては、含浸法、沈殿法、イオン交換法、光電析法、混練法等を用いることができる。貴金属としては白金を最も好適に用いることができる。その担持量は酸化チタン薄膜重量に対して0.01~2.0重量%の範囲で用いることが望ましく、さらには0.1~2.5重量%の範囲が特に好ましい。

【0029】本発明により製造された光触媒は、家庭、事務所、病院、あるいは半導体工業、液晶産業、薬品工業、食品工業、農林産業、医薬、精密機械工業等の各種産業におけるクリーンルーム、無菌室等における密閉空間、例えば安全キャビネット、クリーンボックス、貴重品の保管庫、貴重品の密閉搬送空間、クリーンな密閉空間（各種気体の存在下あるいは真空中）の清浄、室内空間の空气净化、抗菌、防汚、透明板の防曇（親水性維持）等に用いることができる。

### 【0030】

【発明の実施の形態】以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1、比較例1、2

85.6 g (0.3モル) のチタンテトライソプロポキシド (Ti (OPr)<sub>4</sub>) に攪拌しながらに 60.3 g (0.6モル) のアセチルアセトン (AcAc) をビュレットを用いて徐々に滴下し、約1時間攪拌することにより安定な Ti (AcAc)<sub>2</sub> (OPr)<sub>4</sub> 錯体溶液 (15.0 mL) を得た（実施例溶液（イ））。

【0031】また、チタンテトライソプロポキシド 28.39 g を 18.43 g の無水エタノールに添加し、室温で約3分間攪拌した後に、冰冷した（溶液A）。エタノール (18.43 g)、水 (1.8 g)、塩酸 (0.29 g) の混合水溶液を調製した（溶液B）。上記溶液Aを攪拌しながら、上記溶液Bをビュレットを用いてゆっくりと滴下することにより、均一混合溶液とした。（比較例1溶液）基板としては、透明な石英基板 (20×50×1 mm) を使用した。上記の実施例溶液（イ）および1種の比較例1溶液を用いてディッピング法により、基板上に薄膜を形成させた（基板引き上げ速度 = 3.8 cm/分）。約30分静置乾燥した後に、空気中で500°Cで30分間焼成した。試料aは実施例溶液（イ）とし、試料bを比較例1溶液とした。

【0032】走査型電子顕微鏡による膜厚分析の結果（測定精度=約10%）、いずれの試料も膜厚は約70\*

\* nm であった。X線回折による測定の結果、いずれの膜もアナターゼ型酸化チタン構造を有していることが明らかになった。また試料aについて、ラザフォード・バックスキャッタリング法により膜の深さ方向の各元素の含有量（原子%）を求めたところ、図3（試料a）および表1の通りであった。試料aでは、表面でO/Ti原子数比は2.8であり、この比率は深さ方向に徐々に減少し深さ約30 nmでO/Ti原子数が最も低くなり約1.7となっている。なお、図3で珪素 (Si) は石英基板から由来するものであり、また炭素 (C) はチタンアルコキシドの中の炭素が残留したものと考えられる。

### 【0033】

#### 【表1】

	元素含有量（原子%）	
	表面	深さ40 nm
酸素	58	45
チタン	21	26
炭素	17	29
珪素	4	0
フッ素	0	0

【0034】得られた光触媒試料の触媒活性を、その表面に1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS) を被覆し、それに光を照射し触媒が TMCTS を光分解する速さを測定する方法（多田、Langmuir、第12巻、第4号、第966~971頁、1996年）により調べた。上記の試料をUV/O<sub>3</sub>洗浄 (50°C~10分間) した後に、真空デシケータ中にセットし、真空ポンプで約10 Torr に減圧してから内部温度を80°Cに保持した。系を閉じてから、200 μL の1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS) を注射器で注入後、30分間加熱した。さらに、真空ポンプで減圧しながら、100°Cに昇温し30分間加熱することにより未反応の TMCTS をコールドトラップした。これにより、光触媒薄膜上に TMCTS 単分子膜を形成させた。表面が親水性であった上記試料は TMCTS 単分子膜の形成により、その表面は撥水性に変化した。2 kW 高圧水銀灯を光源として 20 cm の距離へだてた各試料板の酸化チタン膜の膜面に垂直方向に光照射することにより、TMCTS 単分子膜のメチル基が酸化分解され、表面の親水性が徐々に増加した。TMCTS 単分子膜の酸化分解速度が大きいほど試料の光触媒活性が大きいことを示している。結果をまとめて表2に示した。

### 【0035】

#### 【表2】

試料	分解速度定数(／分)
実施例1 a	0.0158
比較例1 b	0.0083

【0036】アセチルアセトンを使用しない比較例に比して、アセチルアセトンを使用した実施例1の分解速度定数は約2倍またはそれ以上であり光触媒活性が非常に高いことを示している。

【0037】また、試料aおよび石英基板(TiO<sub>2</sub>被覆なし、比較例2)について、可視光源としてXeランプを用いて、420nm以上の波長の光を照射した時の\*

試料	分解速度定数(／分)
実施例1 a	0.0068
比較例1 b	0.0003
比較例2 (触媒なし)	0.0003

【0039】以上の結果から、本発明による酸化チタン系光触媒薄膜は、可視光光触媒としても作用していることが明らかである。

#### 【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による、表面よりも内部でO/Ti比が小さく、好ましくは表面から深さ方向にO/Ti比が連続的に減少した酸化チタン系光触媒は、優れた光触媒活性を有するのみならず、可視光照射でも光触媒活性を有する。特に、オフィス、自動車内の空気浄化、さらには抗菌、防汚性能、防曇性能を目的とした窓ガラスに好適に使用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光触媒において仮想的に3層に分離して原理を説明する図である。

\*光触媒活性評価結果を表3に示す。比較例1の試料(アセチルアセトン使用せず)では殆どTMC TSの分解は起こっていない。これに対して、実施例1(試料a)では分解が起こっている。

#### 10 【0038】

#### 【表3】

※【図2】本発明による光触媒において正孔と励起電子の移動を説明する原理を説明する図である。

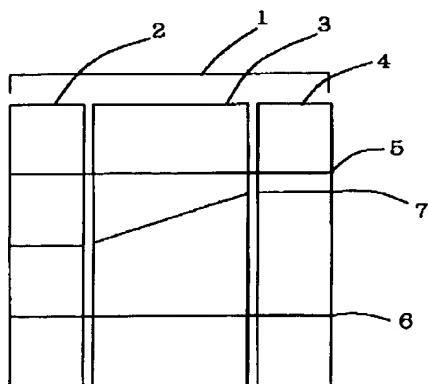
【図3】本発明による一実施例の光触媒の深さ方向の原子比を示すグラフである。

#### 【図面の符号】

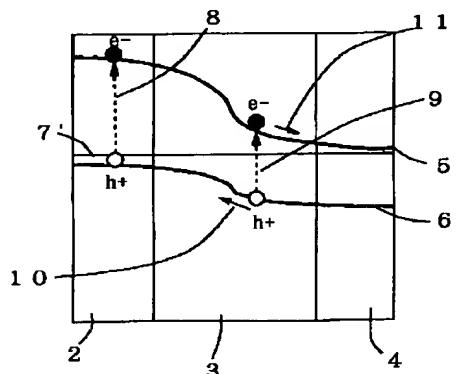
1 酸化チタン系光触媒薄膜	2 TiO <sub>2</sub> 層
3 TiO <sub>2</sub> 層	4 TiO層
5、5' 伝導帯	6、6' 値電子帯
7、7' フェルミエネルギー	8 紫外光吸收
9 可視光吸收	10 表面方向拡散
30 散	
11 内部方向拡散	

※

【図1】



【図2】



【図3】

